Über die

Einwirkung von Salpetersäure

auf

Metaoxybenzoësäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

verfasst und der

Hohen philosophischen Facultät

der

königl. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Johannes Storck

aus Zelle (Hannover).

Würzburg.

Paul Scheiner's Buchdruckerei.

1884.

Vorliegende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Wislicenus unternommen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Dr. Wislicenus, für die meiner Ausbildung gewidmete Mühe, sowie für die freundliche und hülfreiche Unterstützung in Rath und That, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen. Auch dem Herrn Privatdocenten Dr. Bischoff, erstem Assistenten am chemischen Laboratorium der Universität Würzburg, gegenüber fühle ich mich zu hohem Danke verpflichtet für das meiner Arbeit stets geschenkte rege Interesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549818_0470

Nachdem von *Kékulé* im Jahre 1866 gezeigt, dass sich die ganze Gruppe der sog. aromatischen Verbindungen als Abkömmlinge eines einzigen Kohlenwasserstoffes, des Benzols, betrachten lässt, und nachdem durch seine elegante Hypothese über die Constitution des Benzols eine einfache Erklärung der in dieser Gruppe so häufigen Isomerie-Verhältnisse gegeben war, bot sich von selbst die Aufgabe: die relative Stellung der in das Benzol für Wasserstoff eintretenden Substituenten zu ermitteln. Diese Aufgabe kann zweierlei Art sein: Entweder handelt es sich darum, die Zusammengehörigkeit einzelner aromatischer Verbindungen und die Einordnung derselben in Reihen von gleicher relativer Stellung der Substituenten festzustellen. (Ermittlung der Zusammengehörigkeit.) Oder aber es kommt darauf an, durch Gewinnung von Grundlagen für die absolute Bestimmung des chemischen Ortes die durch Zahlen ausdrückbare relative Stellung für einzelne Vertreter jener Reihen zu ermitteln (absolute Ortsbestimmung).

Zahlreiche Forscher, unter ihnen besonders *Kékulé, Victor Meyer, P. Griess, V. v. Richter, Th. Petersen, Hübner, Körner, Ladenburg, Gräbe, Erlenmeyer* u. a. m., haben sich in den letzten Jahrzehenten mit dieser Doppel-Aufgabe befasst. Ihren umfassenden und zum Theil äusserst mühevollen Untersuchungen ist es zu danken,

dass allmählich Licht und Ordnung in das anfangs völlig dunkle und zusammenhangslose Chaos aromatischer Verbindungen gebracht und eine Grundlage geschaffen worden ist, auf der wir heute mit Sicherheit weiterzubauen vollauf berechtigt sind. Es ist jetzt keineswegs mehr nothwendig, für eine jede einzelne der relativen Stellung ihrer Substituenten nach unbekannte aromatische Verbindung die Aufgabe der Ortsbestimmung gesondert und bis in's äusserste détail hinein zu lösen. Es genügt vollkommen, ihre Überführung mittelst einfacher, normal verlaufender Reaktionen in Verbindungen bereits festgestellter Constitution zu bewerkstelligen, d. h. den genetischen Zusammenhang mit diesen herbeizuführen, um Aufschluss über die Stellungsfrage der Substituenten in der Ausgangssubstanz zu erhalten.

Wie viel Mononitrooxybenzoësäuren entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Metaoxybenzoësäure? (Etwa nur die Eine, welche *Gerland* erhielt und in Liebigs-Annalen 91, 192 beschreibt?) Und welche Stellung nimmt die eintretende Nitrogruppe in den eventuell entstehenden isomeren Nitrooxybenzoësäuren der Carboxylgruppe gegenüber ein? Diese Fragen zu lösen, ist der Zweck vorliegender Arbeit.

Bevor ich jedoch zu einer ausführlichen Darlegung und Beschreibung der Versuche, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, übergehe, sei es mir gestattet, der leichteren Übersicht halber zunächst ganz kurz den Weg anzudeuten, welchen ich zur Lösung obiger Fragen eingeschlagen habe. Metaoxybenzoësäure wurde auf Mononitrooxybenzoësäure hin nitrirt; das erhaltene Nitroprodukt, welches — wie sich herausstellte — aus zwei isomeren Nitrooxybenzoësäuren bestand, in diese beiden Säuren auseinandergelegt. Jede dieser Nitro-

oxybenzoësäuren wurde dann für sich in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt, diese vermittelst der Diazoverbindungen in die Jodoxybenzoësäuren umgewandelt und aus letzteren die zugehörigen Dioxybenzoësäuren — deren Constitution hinreichend bekannt und sicher genug festgestellt ist — hergestellt, und somit die Stellungsfrage nach der Nitrogruppe in den beiden entstandenen Nitrooxybenzoësäuren entschieden.

Nitrirung der Metaoxybenzoësäure.

Die Nitrirung aromatischer Verbindungen kann in zweierlei Weise vorgenommen werden. Entweder löst man den zu nitrirenden Körper je nach seiner Natur direkt in der berechneten Menge rauchender oder verdünnter Salpetersäure auf, resp. übergiesst ihn hiermit und erwärmt ihn zur Vollendung der Reaktion nöthigenfalls noch auf dem Wasserbade. Oder aber man löst denselben in Eisessig oder Alkohol auf und träufelt in die erhaltene Lösung die theoretische Menge starker Salpetersäure nach und nach ein.

Beide Methoden sind zur Darstellung von Mononitrosubstitutionsprodukten in vielen Fällen von gleicher Anwendbarkeit; letztere jedoch, wie *Hübner* nachwies, besonders geeignet zur Darstellung der Nitrosalicylsäuren. Dennoch musste von dieser Methode hinsichtlich der Revision der Gerland'schen Arbeit (Ann. 91, 192) Abstand genommen und die Nitrirung vielmehr in der Weise vorgenommen werden, wie sie *Gerland* in eben angeführter Zeitschrift angegeben. 300 g. Metaoxybenzoësäure vom Fp. = 200° C., bezogen von Kahlbaum in Berlin, wurden in Portionen

von je 100 g. mit der berechneten Menge Salpetersäure (100 g.) vom spec. Gew. 1,36 (= 58 %) übergossen und der entstandene zähe Brei gut durcheinander gerührt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat nach einiger Zeit unter anfänglichem Blasenwerfen und späterem Aufwallen der ganzen Masse eine lebhafte Entwicklung von rothbraunen Dämpfen (Oxyden des Stickstoffs) ein, wobei das Reaktionsprodukt eine immer dunklere Farbe annahm. Die hier stattfindende Umsetzung verläuft neben Oxydationsvorgängen der Hauptsache nach im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + HONO_2 = C_6H_3\begin{matrix}NO_2\\OH\\COOH\end{matrix} + HOH$$

Nach Beendigung der Gasentwicklung stellte die Masse einen braunrothen zähen Brei dar, der zur Vertreibung der überschüssig angewandten Salpetersäure, sowie zur Vollendung der Reaktion noch etwa eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Da selbiger nach Ablauf dieser Zeit keine erkennbare Farbenänderung mehr zeigte und auch sonst in seinem ganzen Habitus scheinbar keine Änderung mehr erfuhr, so hielt ich mich zu der Annahme berechtigt, die Einwirkung als beendet ansehen zu dürfen, und ging nunmehr daran, überzeugt ein Gemisch mehrerer, mindestens zweier isomerer Nitrooxybenzoësäuren vor mir zu haben, die Trennung derselben von einander auf nassem Wege, d. h. durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel, vorzunehmen. Als erstes Trennungsmittel diente Wasser von gewöhnlicher Temperatur und erwies sich dasselbe im vorliegenden Falle als sehr geeignet und zweckmässig, indem es gelang, durch öfteres Extrahiren

mit demselben das erhaltene Nitroprodukt in zwei Theile zu zerlegen: In einen in Wasser leicht löslichen und einen anderen darin schwer löslichen Theil. Auf den in Wasser leicht löslichen Theil komme ich später wieder zurück; vor der Hand soll uns der in Wasser schwer lösliche Theil einzig und allein beschäftigen.

I. In Wasser schwer löslicher Theil des Nitroproduktes. Nitrooxybenzoësäure vom Fp. = 230° C.

Wie schon erwähnt, blieb derselbe beim Extrahiren des rohen Nitroproduktes mit kaltem Wasser zurück; ihn aus siedendem Wasser umzukrystallisiren erschien der ungeheueren Wassermengen wegen, welche er zur Lösung erforderte, nicht sehr zweckmässig, obgleich beim Erkalten desselben fast vollständige Ausscheidung in Krystallform stattfand. Als bei Weitem zweckmässiger stellte sich ein Gemisch von Alkohol — worin derselbe leicht löslich war — mit Wasser zu gleichen Theilen heraus. In der Siedhitze dieses Gemisches lösten sich beträchtliche Quantitäten auf, die beim Abkühlen sich nahezu vollständig wieder ausschieden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem 50procentigen Alkohole wurde bei jedesmaligem Steigen des Schmelzpunktes endlich ein in langen gelben Blättchen krystallisirender Körper sauren Charakters erhalten, der den constanten Schmelzpunkt 230° C. zeigte und sich in allen seinen Eigenschaften als durchaus identisch mit der von *P. Griess* (B. V. 856) aus p-Nitro-m-Amidobenzoësäure durch Kochen mit Kalilauge erhaltenen p-Nitrooxybenzoësäure erwies.

Die mit der vacuum trockenen Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,2375 g. gaben beim Verbrennen: 0,0662 g. H_2O u. 0,3987 g. CO_2.
2. 0,2090 g. gaben beim Verbrennen: 0,0645 g. H_2O u. 0,3545 g. CO_2.
3. 0,2010 g. gaben beim Verbrennen: 0,0565 g. H_2O u. 0,3350 g. CO_2.
4. 0,1570 g. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach *Dumas:* 10,1 cbcm. N_2 bei 9° C. u. 735,5 mm. Druck.
5. 0,3015 g. gaben ebenso: 20 cbcm. N_2 bei 8° C. und 732,5 mm. Druck.

Berechnet für		Gefunden				
$C_7H_5NO_5$		I.	II.	III.	IV.	V.
C = 45,90%	C	45,78%	46,26%	45,45%		
H = 2,73%	H	3,10%	3,43%	3,12%		
N = 7,65%	N	—	—	—	7,49%	7,72%
O = 43,71%						
99,99%						

Ihr überaus charakteristisches Barium-Salz, durch Versetzen der heissen ammmoniakalischen Lösung der Säure mit Bariumchlorid erhalten, stellt einen ziegelrothen in Wasser fast unlöslichen krystallinischen Niederschlag dar, der in Übereinstimmung mit den Angaben von *P. Griess* die Zusammensetzung $C_7H_3NO_5Ba + 1\ H_2O$ zeigte.

1. 0,5800 g. des lufttrockenen Salzes gaben 0,4030 g. $BaSO_4$.
2. 0,6535 g. Substanz gaben 0,4535 g. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_3NO_5Ba + 1H_2O$	I.	II.
Ba = 40,77%.	40,85%.	40,80%.

Durch Kochen der freien Säure mit Bariumacetat, erhält man ein Salz von der Zusammensetzung $(C_7H_4NO_5)_2Ba + 4H_2O$, welches sich durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser und seine schwach braungelbe Farbe, sowie durch seine eigenthümliche Krystallform — es schiesst aus der wässrigen Lösung in Form kugelig gewölbter Krystallhaufen an — von jenem basischen Salze sehr auffallend unterscheidet. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Zahlen:

1. 1,0625 g. Substanz verloren auf 120° C. erhitzt 0,1375 g. H_2O.
2. 0,4900 g. Substanz verloren 0,0630 g. H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_7H_4NO_5)_2Ba + 4H_2O$	I.	II.
H_2O = 12,57%.	12,94%.	12,86%.

Die Bariumbestimmungen des entwässerten Salzes lieferten folgendes Resultat:

1. 0,9250 g. Bariumsalz gaben 0,4380 g. $BaSO_4$.
2. 0,4270 g. Bariumsalz gaben 0,1995 g. $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden	
Ba = 27,35%.	I. 27,84%.	II. 27,47%.

Die Identificirung vorliegender Nitrooxybenzoësäure mit der von *P. Griess* dargestellten und durch das Stellungsverhältniss COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4 gekennzeichneten Säure würde eigentlich genügen und an sich schon dazu berechtigen, ihr dieses Stellungsverhältniss auch zuzuerkennen. Allein um unabhängig hiervon die Constitution vorliegender Säure wirklich zu erweisen, um das gegenseitige Stellungsverhältniss ihrer Substituenten ganz über allen Zweifel sicher hinstellen zu können, erschien es unerlässlich, sie noch mit Ver-

bindungen in genetische Beziehung zu setzen, deren Constitution als vollkommen feststehend gilt. Sehr geeignet für diesen Zweck dürften in vorliegendem Falle wohl die Dioxybenzoësäuren sein. Würde es gelingen durch glatt verlaufende Übergänge vorliegende Nitrooxybenzoësäure in die (a-) o-Dioxybenzoësäure, die Protocatechusäure, überzuführen, so wäre damit unser Zweck erreicht und der unantastbare Beweis geliefert, dass der in Rede stehenden Nitrooxybenzoësäure kein anderes Stellungsverhältniss ihrer Substituenten zugeschrieben werden kann, als eben das durch die Zahlen 1 : 3 : 4 ausdrückbare. — Dieses ist gelungen! und zwar durch die eingangs angeführten und auf nachstehenden Seiten ausführlicher beschriebenen Übergänge.

Überführung der Nitrooxybenzoësäure vom Fp. = 230° C. in die entsprechende Amidooxybenzoësäure.

Zur Darstellung von Amidoverbindungen aus aromatischen Nitroverbindungen bedient man sich vielfacher Reduktionsmittel. Am vortheilhaftesten wendet man im Kleinen wohl meistens das von *Limprecht* (Ber. XI, 35) vorgeschlagene Reduktionsverfahren mittelst Zinn und conc. Salzsäure an. Letzteres wurde auch im vorliegenden Falle zur Reduktion benützt. Durch Vermischen der Nitrooxybenzoësäure mit fein granulirtem Zinn in geringem Überschuss und Übergiessen dieses Gemisches mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure, resultirte bei anfänglicher Kühlung der Mischung und unter mässiger Wasserstoffentwicklung nach etwa einstündiger Einwirkung — in welcher Zeit sich sowohl das angewandte Zinn bis auf ein Minimum,

als auch die Nitrooxybenzoësäure gelöst hatte — eine schwarz getrübte, stark saure Lösung. Die Reduktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\COOH\end{cases} + 3\,Sn + 7\,HCl = C_6H_3\begin{cases}NH_2HC\\OH\\COOH\end{cases} + 3SnCl_2 + 2H_2O$$

Zur Vollendung der Reaktion wurde noch kurze Zeit — bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung — auf dem Wasserbade erwärmt und darauf mit Wasser stark verdünnt. Nach Abfiltrirung vom ungelösten Zinn und dessen Verunreinigungen, sowie von etwas ausgeschiedenem basischen Zinnchlorür, wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn als Zinnsulfid niedergeschlagen; nach Vollendung dieser Operation das ausgefällte Schwefelzinn durch Filtration entfernt und das wasserklare Filtrat in einer Retorte auf dem Sandbade unter fortwährendem Durchleiten eines schwachen Stromes von Schwefelwasserstoffgas stark eingeengt. Beim Erkalten krystallisirten aus der so concentrirten stark salzsauren Lösung prachtvolle, schneeweisse Nadeln in grosser Menge aus, die durch Absaugen mittelst der Vacuum-Pumpe von ihrer Mutterlauge befreit schnell zwischen Filtrirpapier abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet wurden. Die ausgeführten Chlor- und Stickstoffbestimmungen lassen keinen Zweifel darüber, dass die Reduktion wirklich beendet gewesen und dass die erwartete Amidooxybenzoësäure resp. deren salzsaures Salz vorlag.

1. 0,2945 g. vacuumtrockener Substanz gaben durch Kochen mit $AgNO_3$ in wässriger stark salpetersaurer Lösung 0,220 g. AgCl.
2. 0,2390 g. Substanz gaben ebenso 0,1790 g. AgCl.
1. 0,2410 g. Substanz gaben bei der Stickstoffbe-

stimmung nach *Dumas:* 16,0 cbcm. N_2 bei 19° C. und 746 mm. Druck.

2. 0,2335 g. Substanz gaben ebenso: 16,0 cbcm. N_2 bei 21,5° C. und 752 mm. Druck.

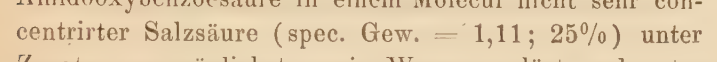
Berechnet für $C_7H_7NO_3HCl$		Gefunden I.	II.
Cl	= 18,73%	18,48%	18,53%
N	= 7,39%	7,49%	7,70%

Mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, färbt sich die wässrige Lösung des salzsauren Salzes schön blauviolett.

Überführung der Amidooxybenzoësäure in die entsprechende Jodoxybenzoësäure durch Vermittlung der Diazoverbindung.

Anlässlich der schlechten Ausbeute, welche *O. Nauen* (Inauguraldissertation, Würzburg 1880) bei der Darstellung der Dioxybenzoësäuren aus 1 : 3 : 6 und 1 : 3 : 5 Amidooxybenzoësäure durch Überführung dieser letzteren in Diazooxybenzoësäuren und Kochen derselben mit Wasser erhalten hatte, und zufolge des unbefriedigenden Ausfalles eines Vorversuches, welchen ich in gleicher Richtung angestellt; nahm ich ohne Weiteres von diesem allgemein sehr beliebten und einfachen Wege der Umwandlung der Diazogruppe in die Hydroxylgruppe Abstand und stellte vielmehr, geradeso wie *Nauen*, als intermediäres Produkt erst die Jodoxybenzoësäure durch Vermittlung der Diazoverbindung her. Auch bezüglich der Diazotirung der Amidooxybenzoësäure, was deren Einzelheiten und détailirte Ausführung anlangt, machte ich mir die Erfahrungen, welche *Nauen* in dieser Hin-

sicht gesammelt hatte, zu Nutze. Nach dessen Angaben handelnd, wurde ein Molecul des salzsauren Salzes der Amidooxybenzoësäure in einem Molecul nicht sehr concentrirter Salzsäure (spec. Gew. = 1,11; 25%) unter Zusatz von möglichst wenig Wasser gelöst und unter Kühlung allmählig genau ein Molecul Natriumnitrit in concentrirter Lösung mittelst einer Bürette eingetragen. Es fand sofort Ausscheidung des salzsauren Salzes der Diazooxybenzoësäure in Form eigelber compakter Krystalle statt. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Eine Probe nach dem Trocknen auf ein Platinblech gebracht, explodirte bei gelindem Erhitzen.

Ohne erst die Diazoverbindung zu isoliren — was selbstverständlich mit Verlusten verbunden gewesen wäre — wurde in dies so entstandene Gemisch von Chlornatrium nnd Diazooxybenzoësäurechlorid direkt Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,67 eingegossen. Bei mässigem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich unter ruhiger Stickstoffentwicklung nach und nach die gewünschte Jodoxybenzoësäure in Form chocoladenbrauner Krystalle aus. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

Zur Reinigung derselben wurde mit festem Natriumcarbonat neutralisirt, wobei unter Bildung des Natriumsalzes der Jodoxybenzoësäure, Lösung erfolgte. Nach dem Abfiltriren dieser Lösung von einer geringen Menge schmutziger und harziger Nebenprodukte, wurde durch Salzsäure die Jodoxybenzoësäure wieder ausgefüllt. Auf

einem Saugfilter von der Mutterlauge befreit, gelang es durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle, dieselbe in Form schneeweisser, zu Gruppen vereinigter, dünner verfilzter Nadeln von beträchtlicher Länge zu erhalten, die den Schmelzpunkt = 227° C. zeigten. Der gefundene Jodgehalt entsprach der Theorie:

0,2120 g. der vacuum trockenen Substanz gaben nach der Halogen Bestimmungs-Methode von *Carius* 0,1900 g. AgJ.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_5JO_3$	I.
$J = 48{,}11\%$.	48,43%

Was die sonstigen Eigenschaften dieser noch nicht beschriebenen Jodoxybenzoësäure anbetrifft, so ist dieselbe in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem, sehr leicht löslich in Alkohol sowie auch in Äther. Mit Eisenchlorid versetzt, giebt ihre wässrige Lösung keine Färbung; mit Bleiacetat erhält man einen in Wasser fast unlöslichen weissen krystallinischen Niederschlag und mit Silbernitrat eine gelblich weisse käsige Fällung.

Überführung der Jodoxybenzoësäure vom Fp. = 227° C. in die entsprechende Dioxybenzoësäure durch Schmelzen derselben mittelst Kaliumhydroxyd.

Die Thatsache, dass der Schmelzweg mittelst Kali hinsichtlich seines Verlaufs zu den weniger zuverlässigen Übergängen gehört, insofern als in verschiedenen Fällen so z. B. beim Schmelzen der Brombenzolsulfosäure und

ebenso der Benzoldisulfosäure mit Kali moleculare Umlagerungen beobachtet worden sind — indem alle drei Modifikationen derselben hierbei Resorcin lieferten, während doch aus jeder der Isomeren eine andere Verbindung erhalten werden sollte — forderte gleich von vornherein zu einer doppelten Vorsicht heraus: Einerseits musste darauf Acht gegeben werden, dass die Temperatur der Schmelze nicht über die eben ausreichende Höhe hinausstieg und zum Anderen war die grösste Vorsicht bezüglich der Feststellung resp. Indentificirung des entstandenen Schmelzproduktes geboten. Was die Ausführung des Schmelzverfahrens anlangt, so wurde in einen Überschuss eben bis zum Schmelzen erhitzten Kalis nach und nach unter stetem Umrühren die etwas angefeuchtete Jodoxybenzoësäure eingetragen und das Gemenge bei möglichst niedriger Temperatur so lange im Fluss erhalten, bis eine Probe desselben auf Zusatz von Salzsäure keine Jodoxybenzoësäure mehr ausschied. Die erkaltete Schmelze wurde dann in Wasser gelöst, mit einem Überschuss von Salzsäure versetzt, filtrirt und die in Freiheit gesetzte Dioxybenzoësäure mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten hinterblieb dieselbe als eine dunkelgefärbte krystallinische Masse, die aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, zuletzt in farblosen Nadeln erhalten wurde. Ihre wässrige Lösung gab mit Bleiacetat einen in Essigsäure löslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Soda erst blau und dann dunkelroth wurde; ammoniakalische Silberlösung wurde unter Abscheidung von molecularem Silber reducirt. Reaktionen, die mit voller Sicherheit die Gegenwart der erwarteten Protocatechusäure darthun; auch der bei circa 199° C.

liegende Schmelzpunkt liess die Identität beider Säuren fast als unzweifelhaft erscheinen. Dennoch bestätigte sich die gleich anfangs gehegte Besorgniss einer möglicherweise eintretenden theilweisen Umlagerung der der Schmelze unterworfenen Jodoxybenzoësäure, indem nämlich nach öfterem Umkrystallisiren aus Äther bei jedesmaligem Steigen des Schmelzpunktes schliesslich eine Säure resultirte vom Fp. = 232° C., die sich den angestellten Reaktionen zufolge als die unter dem Namen der α-Resorcylsäure bekannte Dioxybenzoësäure (COOH : OH : OH = 1 : 3 : 5) auswies. Mit Eisenchlorid gab dieselbe keine Färbung, mit Bleiacetat wurde keine Fällung erhalten; dagegen trat nach einstündigem Erwärmen der Säure mit 4 Thln. conc. Schwefelsäure auf 140° C. die für die α-Resorcylsäure überaus charakteristische Reaktion, die Bildung von Anthrachrysen auf. Die Krystallwasser-Bestimmung, sowie die Elementaranalyse der vorliegenden Säure bestätigten die Identität beider vollends.

0,2215 g. der lufttrockenen Substanz verloren, auf 110° C. erhitzt, 0,0370 g. HOH.

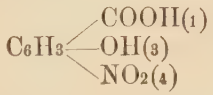
Berechnet für	Gefunden
$C_7H_6O_4 + 1\frac{1}{2}$ aq.	I.
HOH = 14,92 %.	16,70 %.

Bei der Verbrennung gaben 0,1795 g. entwässerter Substanz 0,0660 g. H_2O und 0,3590 g. CO_2.

Berechnet für $C_6H_3(OH)_2COOH$		Gefunden I.
C_7 = 84	= 54,54 %.	54,55 %.
H_6 = 6	= 3,89 %.	4,08 %.
O_4 = 64	= 41,57 %.	
154	100,00 %.	

Diese auf den ersten Blick sicherlich etwas mysteriöse Erscheinung: das anfängliche Auftreten der für die Protocatechusäure charakteristischen Reaktionen in optima forma und das spätere Auftreten von Reaktionen, die zweifelsohne für das Vorliegen der α-Resorcylsäure sprechen, findet ihre einfache Erklärung darin, dass das Vorhandensein von α-Resorcylsäure — wie aus den oben angeführten Reaktionen hervorgeht — auf den Nachweis der Gegenwart von Protocatechusäure ganz ohne Einfluss ist, indem die Reaktionen, welche die α-Resorcylsäure mit Eisenchlorid, Bleiacetat, mit ammoniakalischer Silberlösung giebt, keineswegs beeinträchtigend oder störend auf die Reaktionen, welche die Protocatechusäure mit diesen Reagentien liefert, einwirkt. Als Reaktionsprodukt der Kali-Schmelze haben wir also ein Gemisch von Protocatechusäure mit α-Resorcylsäure erhalten und zwar ersteres als normales, letzteres als Umlagerungsprodukt derselben.

Somit ist denn durch die Herstellung des genetischen Zusammenhanges unserer in Wasser schwer löslichen Nitrooxybenzoësäure vom Fp. = 230° C. mit der Protocatechusäure einerseits, sowie durch ihre Identificirung mit der von *P. Griess* aus p-Nitro-m-amidobenzoësäure erhaltenen p-Nitrooxybenzoësäure andererseits der unwiderlegliche Beweis geliefert, dass der Nitro-m-oxybenzoësäure vom Fp. = 230° C. sicher die von *P. Griess* ihr zugeschriebene Constitution:



zukommt

II. In Wasser leicht löslicher Theil des Nitroproduktes (Nitrooxybenzoësäure vom Fp. 169° C.).

Wie früher (pag. 9) bereits angegeben, ging derselbe beim Extrahiren des rohen Nitroproduktes mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in dieses über. Die Lösung zeigte eine dunkelrothbraune Farbe. Zufolge der Körner'schen Substitutionsgesetzmässigkeiten, betreffend den orientirenden Einfluss der im Benzolkern bereits vorhandenen Substituenten auf die Stellung neu eintretender Atome oder Atomgruppen, sowie angesichts des prädominirenden Einflusses der Hydroxylgruppe unter diesen Substituenten, vermuthete ich in vorliegender Lösung die beiden von *P. Griess* (Ber. XI, 1733 u. 34) dargestellten, durch die Constitution : COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 6 und COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 2 charakterisirten, in Wasser leicht löslichen Nitrooxybenzoësäuren vom Fp. 169° C, beziehungsweise Fp.=178° C., und zwar die erstere in überwiegender Hauptmenge.

1. Versuch zur Trennung dieser beiden muthmasslich vorhandenen Nitrooxybenzoësäuren von einander durch Anwendung verschiedener Löslichkeitsmittel. Vermuthete Säuren durch successives Auskrystallisirenlassen aus ihrer wässrigen Lösung von einander trennen zu wollen, erschien der nur sehr geringen Differenz ihrer Löslichkeiten in Wasser wegen von vornherein geradezu als unerreichbar. Es musste daher zu anderen Lösungsmitteln gegriffen werden und kam es desshalb zunächst darauf an, das vermeintliche Gemisch der Nitrosäuren in fester Form vor sich zu haben. Da das Eindampfen der wässrigen Lösung bis zur Trockne — selbst wenn

dies auf dem Wasserbade geschah — die Gefahr einer eventuellen Zersetzung der Säuren in sich barg, so wurde dieselbe mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, die vereinten ätherischen Auszüge auf dem Wasserbade vorsichtig vom Äther befreit, der hinterbliebene dickflüssige, dunkelbraune Rückstand in eine flache Porzellanschale ausgegossen und im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Nach längerem Verweilen in demselben stellte derselbe eine dunkelbraune, fast schwarze krystallinische Masse dar, die nun behufs der Zerlegung in ihre Componenten der lösenden und trennenden Wirkung der geeignetst scheinenden Lösungsmittel unterworfen werden konnte. Mit kleinen Glasscherben gemischt wurde die fein pulverisirte Masse in einen Extractionsapparat eingefüllt und zunächst mit kochendem Benzol so lange ausgezogen, bis keine nennenswerthe Mengen mehr in Lösung gingen. Das abfliessende Benzol war anfangs sehr dunkel gefärbt, hellte sich jedoch nach und nach immer mehr auf und lief gegen Schluss der Extraction fast wasserklar ab, während der im Extractionsapparat zurückbleibende, in Benzol fast unlösliche Theil selbstverständlich immer heller gefärbt erschien. Aus dem Benzol schieden sich beim Erkalten und Verdunsten desselben undeutliche, durch harzige Verunreinigungen stark verschmierte Krystalle aus, die den Schmelzpunkt 110°—130° C. zeigten. Weder durch fraktionirtes Krystallisiren aus diesem Lösungsmittel, noch durch Hinzuziehung anderer Lösungsmittel, aus denen die einzelnen Fraktionen wiederholt umkrystallisirt wurden, gelang es mir, einen einheitlichen Körper von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Besseren Erfolg hatte ich mit dem in Benzol unlöslichen Theil. Nach öfterem Umkrystallisiren dessel-

ben aus siedendem Chloroform — worin derselbe nicht gerade sehr löslich war — wurde endlich ein Körper erhalten vom Schmelzpunkt 169° C., der, aus Wasser nochmals krystallisirt, denselben nicht mehr änderte. Es stellte sich heraus, dass dies in der That eine der vermutheten Säuren war und zwar diejenige, welche zufolge der Theorie in Hauptmenge entstehen sollte (s. pag. 20). Die Ausbeute an derselben war jedoch eine sehr mässige — sie genügte eben zur Ausführung von zwei Analysen und zur Darstellung analysirbarer Mengen ihrer Bariumsalze (eines neutralen und eines basischen Salzes), nicht aber zur Herstellung ihres genetischen Zusammenhanges mit einer der bekannten Dioxybenzoësäuren, vorliegenden Falls mit der Gentisinsäure, und beschloss ich desshalb, einen anderen Weg zur Trennung, resp. Reindarstellung der Säuren, einzuschlagen, der denn auch bezüglich der Ausbeute an eben erwähnter Säure mit mehr Erfolg gekrönt war.

2. Versuch zur Trennung der muthmasslich vorhandenen Nitrooxybenzoësäuren von einander durch Darstellung ihrer neutralen Bariumsalze. Durch die Herstellung des neutralen Bariumsalzes der Säure vom Fp. 169° C. mittelst Bariumcarbonat hatte ich mich von dessen ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit überzeugt. Es lag daher sehr nahe, diese werthvolle Eigenschaft zur Reindarstellung jener Säure und zur eventuellen Trennung derselben von ihrer Isomeren zu benützen. Da das vorhandene Material vollständig verbraucht war, wurden von Neuem 300 g. Metaoxybenzoësäure nitrirt. Die Nitrirung geschah in ganz der nämlichen Weise wie früher, unter Einhaltung derselben Bedingungen. Die

damals beobachteten Erscheinungen wiederholten sich in allen ihren Einzelheiten. Das erhaltene Nitroprodukt, bestehend aus einem in Wasser schwer löslichen und einem darin leicht löslichen Theil, wurde durch Extraction mit kaltem Wasser in diese beiden Theile zerlegt. Der ungelöst gebliebene Theil auf die Säure vom Fp. = 230° C. hin verarbeitet. Der in das Wasser übergegangene, wie folgt, weiter behandelt. Ohne erst, wie vorher geschehen, mit Äther auszuschütteln, wurde in die wässrige Lösung direkt fein geschlemmtes Bariumcarbonat im Überschuss eingetragen. Unter mässiger Kohlensäure-Entwicklung, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt und zu Ende geführt wurde, entstand das gewünschte Bariumsalz Nach dem Abfiltriren vom überschüssigen Bariumcarbonat und öfterem Kochen des Filtrates mit immer neuen Mengen Thierkohle, krystallisirte dasselbe schliesslich ganz frei von harzigen, klebrigen Verunreinigungen in wohl ausgebildeten, dicken, honiggelben Prismen. Die Analysen führten zu der Formel: $(C_7H_4NO_5)_2\,Ba + 6aq$; es ergaben sich nämlich folgende Zahlen:

1. 1,0030 g. des lufttrockenen Salzes verloren, auf 150° C. erhitzt, 0,1790 g. HOH.
2. 0,5150 g. Substanz verloren 0,0920 g. HOH.

Berechnet für	Gefunden	
$Ba(C_7H_4NO_5)_2 + 6aq.$	I.	II.
HOH = 17,73%.	17,85%.	17,86%.

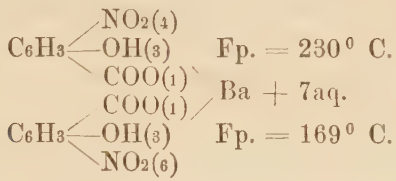
Die Bariumbestimmungen des krystallwasserfreien Salzes lieferten folgende Zahlen:

1. 0,8240 g. Bariumsalz gaben 0,3820 g. $BaSO_4$.
2. 0,2430 g. Bariumsalz gaben 0,1950 g. $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden	
Ba = 22,50 %.	I. 22,40 %.	II. 22,26 %.

Gleichzeitig mit diesem, in honiggelben dicken Prismen krystallisirenden Bariumsalze, wurde ein anderes in Form gelber Nadelbüschel anschiessendes Bariumsalz erhalten, welches sich nur schwer von jenem trennen liess. Nur durch wiederholtes fraktionirtes Krystallisiren konnte eine vollständige Trennung beider von einander erzielt werden. Was die Eigenschaften dieses Salzes anlangt, so zeigte dasselbe ausser der fast gleichen Löslichkeit mit jenem in Wasser merkwürdiger Weise auch annähernd dieselbe procentische und scheinbar auch die nämliche chemische Zusammensetzung, insofern nämlich als die aus demselben mittelst Schwefelsäure freigemachte Nitrooxybenzoësäure auch den Schmelzpunkt 169° C. hatte. Was mich jedoch an der Identität beider Salze zweifeln liess, war der Umstand, dass es trotz der mannigfachsten Krystallisationsversuche nicht gelingen wollte, deren von einander so auffallend verschiedene Krystallformen in einander zu verwandeln. Gelegentlich der Überführung dieses Bariumsalzes in das sog. basische, d. h. in dasjenige Salz, in welchem auch der Wasserstoff der Phenolgruppe der Nitrooxybenzoësäure durch Barium vertreten ist, stellte sich denn auch heraus, dass dieser Zweifel kein unbegründeter gewesen war. Es zeigte sich nämlich beim Kochen der wässrigen Lösung desselben mit der berechneten Menge Bariumhydrat, dass dasselbe ein Doppelsalz zweier Säuren war, angehörend der Säure vom Fp. = 169° C. und der vom Fp. = 230° C., was sich daran zu erkennen gab, dass neben dem basischen Bariumsalze der Säure vom Fp. = 169° C. (welches weiter unten näher beschrieben werden soll) gleichzeitig das so überaus charakteristische rothe, in Wasser fast unlösliche basische Salz der Säure vom Fp. 230° C.

entstand. Demgemäss kommt diesem Doppelsalze nachstehende Constitution zu:



in welcher also das Barium-Atom als zweiwerthiges Element die Verkuppelung der beiden isomeren Säurereste herstellt. Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab, wie schon erwähnt, nahezu dieselbe procentische Zusammensetzung, wie jenes in honiggelben Prismen krystallisirende Bariumsalz der Säure vom Fp. 169° C. Es resultirten nämlich folgende Zahlen:

1. 0,4235 g. lufttrockenen Salzes verloren, auf 150° C. erhitzt, 0,0830 g. H_2O.
2. 0,6224 g. lufttrockenen Salzes verloren 0,1223 g. H_2O.

Bei der Bariumbestimmung gaben:

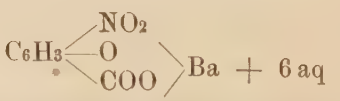
1. 0,3405 g. des wasserfreien Salzes 0,1575 g. $BaSO_4$.
2. 0,5000 g. wasserfreien Salzes 0,2310 g. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden	
$Ba(C_7H_4NO_5)_2 + 7aq.$	I.	II.
$HOH = 20{,}10\%$	19,6%	19,65%
$Ba = 27{,}34\%$	27,20%	27,17%

Mit dieser Aufklärung der Natur vorliegenden Bariumsalzes als eines Doppelsalzes der beiden erwähnten Säuren ist denn auch auf einmal die merkwürdige Thatsache verständlich geworden, wie es kam, dass durch Freimachen der dem Doppelsalze zu Grunde liegenden Säuren mittelst Schwefelsäure nur die eine Nitrooxyben-

zoësäure und zwar die vom Fp. 169° C. allein erhalten wurde. Entzog sich doch die andere Säure vom Fp. 230° C. der Beobachtung dadurch, dass sie, als in Wasser schwer löslich, mit dem ausfallenden Bariumsulfat niedergerissen wurde.

Das Auftreten dieses Doppelsalzes zeigt aber zugleich, dass die Zerlegung des Nitroproduktes mittelst kaltem Wasser in einen leicht löslichen und einen schwer löslichen Theil keine sehr scharfe gewesen sein konnte, dass vielmehr die Lösung der leicht löslichen Säure lösend auf die für sich schwer lösliche Säure gewirkt haben musste. Die Trennung durch die basischen Bariumsalze der Säuren würde — wie aus Vorhergehendem erhellt — eine bei weitem schärfere und einfachere gewesen sein. Zurückkommend auf das basische Bariumsalz der Säure vom Schmelzpunkt 169° C., so wurde dasselbe ausser aus dem gedachten Doppelsalze — durch Kochen desselben mit Bariumhydrat und Abfiltriren von dem sich als unlöslich ausscheidenden rothen Bariumsalze der Säure vom Schmelzpunkt 230° C. — auch direkt auf selbigem Wege aus dem honiggelben Bariumsalze der Säure vom Fp. 169° C. gewonnen. Im Gegensatz zu dem ihm entsprechenden Salze der Säure vom Fp. 230° C. ist dasselbe in Wasser äusserst leicht löslich. Es krystallisirt aus demselben in wunderschönen, prachtvollen gelbrothen dicken Prismen, die in Übereinstimmung mit den Angaben von *P. Griess* die Zusammensetzung:



zeigten. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,5210 g. der lufttrockenen Substanz verloren, auf 150° C. erhitzt, 0,1300 g. H_2O.

Bei der Bariumbestimmung gaben 0,5210 g. lufttrockenen Salzes 0,2820 g. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
Ba $C_7H_3NO_5$ + 6aq.	I.
HOH = 25,35%.	24,95%.
Ba = 32,16%.	31,83%.

Ein Bariumsalz der Säure vom Fp. = 178° C, welche zufolge der Körner'schen Substitutionsregelmässigkeiten in dem leicht löslichen Theile des Nitroproduktes in zweiter Instanz vermuthet wurde, war in den Mutterlaugen von eben beschriebenen Salzen nicht nachweisbar. Dieselben stellten im concentrirten Zustande syropöse dunkelbraune Flüssigkeiten dar, die bei längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure zu gummiartigen Massen erstarrten. Kochen mit Thierkohle und andere Manipulationen führten zu keinem Resultate und muss deshalb wohl angenommen werden — auch angesichts des negativen Resultates, welches der erste Trennungsversuch ergab — dass bei der Nitrirung von 300 g. Metaoxybenzoësäure diese Säure, wenn sie überhaupt bei der direkten Einwirkung von Salpetersäure auf Metaoxybenzoësäure entsteht, nur in so geringen Quantitäten auftritt, dass sie sich geradezu der Beobachtung entzieht.

Darstellung der Nitrooxybenzoësäure vom Fp. 169° C. aus ihrem honiggelben Bariumsalze.

Die Darstellung einer in Wasser leicht löslichen organischen Säure aus ihrem Bariumsalze hat selbst-

verständlich gar keine Schwierigkeiten. Sie erfolgt ohne Weiteres durch Fällen des Bariums aus der wässrigen Lösung des Salzes mittelst Schwefelsäure; ein Überschuss an letzterer kann leicht durch Hinzufügung von Bariumhydrat beseitigt werden. Nach dem Abfiltriren vom ausgefallenen Bariumsulfat und Einengen des Filtrates auf dem Wasserbade, krystallisirte dieselbe — nicht wie *P. Griess* angiebt in honiggelbem — sondern in farblosen, flachen, oft zolllangen Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. In Wasser ist sie, wie schon öfter erwähnt, leicht löslich, ebenso in Alkohol und Äther; schwer dagegen in Benzol und Chloroform. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Die Elementar-Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,2085 g. der krystallwasserfreien Säure lieferten 0,0620 g. HOH und 0,3500 g. CO_2.
2. 0,2110 g. lieferten 0,0590 g. HOH und 0,3550 g. CO_2.
3. 0,3175 g. der krystallwasserhaltigen Säure gaben bei der Stickstoff-Bestimmung nach *Dumas:* 18,6 cbcm. N_2 bei 10,5° C. und 758 mm. Druck.
4. 0,3300 g. gaben ebenso: 19,6 cbcm. N_2 bei 11,5° C. und 758 mm. Druck.

Berechnet für $C_7H_5NO_5 + 1H_2O$.	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C = 41,80%.	41,68%.	41,78%.	—	—
H = 3,48%.	4,00%.	3,82%.	—	—
N = 6,97%.	—	—	6,98%.	7,05%.
O = 47,76%.	—	—	—	—
100,01%.				

Krystallwasser-Bestimmung:

1,0015 g. der lufttrockenen Säure verloren auf 115° C. erhitzt 0,0900 g. HOH.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_5NO_5 + 1H_2O$.	I.
HOH = 8,96%.	8,99%.

Wie schon an passender Stelle erwähnt, ist vorliegende Nitrooxybenzoësäure mit der von *P. Griess* (Ber. XI, 1733) aus (a) o-Nitro-m-amidobenzoësäure durch Kochen derselben mit Kalilauge erhaltenen (a) o-Nitrooxybenzoësäure durchaus identisch. Dieser Umstand giebt uns die Befugniss, ihr dieses Stellungsverhältniss ihrer Substituenten auch zuzuerkennen; allein zur völligen Sicherstellung ihrer Constitution war es auch in diesem Falle unerlässlich, ihren genetischen Zusammenhang mit einer der sechs bekannten Dioxybenzoësäuren, mit der Gentisinsäure herzustellen. Dies geschah vollkommen analog der Nitrooxybenzoësäure vom Fp. = 230° C. vermittelst der nämlichen Übergänge. Alle dort beobachteten Erscheinungen wiederholten sich in allen ihren Einzelheiten, alle dort mit Erfolg angewandten Methoden zur Reinigung der erhaltenen Zwischenprodukte leisteten auch diesmal wieder nicht zu verkennenden Nutzen, so dass ich mich, um nutzlose Wiederholungen zu vermeiden, auf die Charakteristik der erhaltenen Übergangsprodukte und deren Analysen-Resultate im Wesentlichen beschränken darf

Amidooxybenzoësäure erhalten aus der Nitrooxybenzoësäure vom Fp. 169° C. durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure.

Das salzsaure Salz vorliegender Amidooxybenzoësäure krystallisirt beim langsamen Erkalten seiner nicht zu concentrirten heissen, salzsäurehaltigen wässrigen

Lösung in prachtvollen sechsseitigen, grossen farblosen Prismen, die nach dem Trocknen im Exsiccator über Chlorcalcium und Natronkalk 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Mit Eisenchlorid versetzt, entsteht in verdünnter wässriger Lösung zunächst eine intensiv weinrothe, bei stärkerem Zusatz eine braunrothe Färbung.

I. Krystallwasser-Bestimmung:

1. 2,3750 g. Substanz verloren auf 120° C. erhitzt 0,2030 g. HOH.
2. 0,4960 g. Substanz verloren 0,0445 g. HOH.

II. Chlor-Bestimmung:

1. 0,3165 g. Substanz gaben in wässriger stark salpetersaurer Lösung beim Kochen mit $AgNO_3$: 0,2190 g. AgCl.
2. 0,3025 g. entwässerter Substanz gaben ebenso: 0,2235 g. AgCl.

III. Stickstoff-Bestimmung:

1. 0,2570 g. lufttrockener Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach *Dumas:* 16,0 cbcm N_2 bei 24,5° C. und 746 mm. Druck.
2. 0,3303 g. lufttrockener Substanz gaben ebenso: 20,2 cbcm. N_2 bei 24,5° C. und 748 mm. Druck.

Berechnet für $C_7H_7NO_3HCl + 1H_2O$.		Gefunden I.	II.
HOH	8,67%.	8,55%.	8,97%.
Cl	= 17,11%.	17,12%.	16,70%.
N	= 6,74%.	6,83%.	6,73%.

Jodoxybenzoësäure erhalten aus vorstehender Amidooxybenzoësäure durch Vermittlung der Diazoverbindung.

Aus ihrer heiss gesättigten wässrigen Lösung schiesst dieselbe beim Erkalten in hellchamoisgefärbten prismatischen Nadeln an, die krystallwasserfrei sind und den Schmelzpunkt 200° C. zeigen. In Alkohol sowie auch in Äther ist sie sehr leicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt ihre wässrige Lösung keine Färbung, mit Bleiacetat keinen Niederschlag (Unterschied von 1 : 3 : 4 Säure); dagegen entsteht mit Silbernitrat eine weisse Fällung. Der gefundene Jodgehalt entspricht der Theorie:

0,1975 g. der vacuum trockenen Substanz gaben nach der Halogen-Bestimmungsmethode von *Carius:* 0,1765 g. Ag.J.

Berechnet für:	Gefunden
$C_7H_5JO^3$	I.
J = 48,11%.	48,29%.

Dioxybenzoësäure erhalten aus der Jodoxybenzoësäure vom Fp. = 200° C. durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd.

Der Schmelzpunkt der auf angegebenem Wege erhaltenen Dioxybenzoësäure wurde bei 197° C. gefunden. Ihre wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die durch etwas Soda schmutzigroth, durch einen Überschuss entfärbt wurde. Mit Bleiacetat entstand kein Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung wurde unter Spiegelbildung reducirt. In Wasser, Alkohol und Äther war sie leicht löslich. Diese Eigen-

schaften stempeln vorliegende Dioxybenzoësäure zweifelsohne zu der erwarteten Gentisinsäure. (Fp. = 196-197° C.)

Mit diesem Ergebniss aber ist der Nachweis geliefert, dass der Nitrooxybenzoësäure vom Fp. = 169° C. die Constitution COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 6, welche ihr von *P. Griess* zugeschrieben ist, in der That zukommt.

Zusammenstellung der Hauptresultate vorliegender Arbeit.

1. Durch Einwirkung einer Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,36 auf Metaoxybenzoësäuren entstehen zwei isomere Nitrooxybenzoësäuren, denen nachstehende Constitution zugeschrieben werden muss:

$$C_6H_3\begin{cases} NO_2 & (4) \\ OH & (3) \\ COOH & (1) \end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases} NO_2 & (6) \\ OH & (3) \\ COOH & (1) \end{cases} + 1H_2O$$

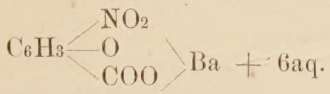
Fp. = 230° C. Fp. = 169° C.

Diese beiden Säuren unterscheiden sich nicht allein durch ihren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeit in Wasser auffälliger Weise von einander, nicht allein durch ihren Krystallwassergehalt und ihre verschiedene Krystallform, sondern in noch weit höherem Grade durch die totale Verschiedenheit ihrer basischen Bariumsalze, während die Säure vom Fp. = 230° C. ein in Wasser geradezu unlösliches Bariumsalz giebt, dem die Zusammensetzung:

$$C_6H_3\begin{cases} NO_2 \\ O \\ COO \end{cases}\!\!>Ba + 1aq.$$

zukommt, giebt jene von Fp. = 169° C. im Gegensatz

hierzu ein in Wasser äusserst leicht lösliches Bariumsalz von der Zusammensetzung:



2. Die Säure vom Fp. = 230° C. steht in genetischem Zusammenhang mit der Protocatechusäure, diejenige vom Fp. = 169° C. mit der Gentisinsäure.

3. Die von *Gerland* in Liebig's Annalen 91,192 beschriebene Nitrooxybenzoësäure kann kein chemisches Individuum sein, sondern muss nothgedrungen als ein Gemisch vorstehender Nitrooxybenzoësäuren angesehen werden; zumal da kein charakteristisches Merkmal angegeben ist, welches sie von diesen Säuren unterscheidet, und da bei der Nitrirung ganz in der Weise verfahren wurde, wie *Gerland* angiebt.